

19/088751

**PRIORITY  
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 15 DEC 2000

WIPO PCT

DE00/3408

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

4

**Aktenzeichen:** 199 48 401.5

**Anmeldetag:** 7. Oktober 1999

**Anmelder/Inhaber:** Alceru Schwarza GmbH, Rudolstadt/DE

**Bezeichnung:** Verfahren zur Herstellung von Cellulose-  
Formkörpern

**IPC:** D 01 F, C 08 B, B 29 D

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 16. November 2000  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

*Waasmaier*

Waasmaier



## ZUSAMMENFASSUNG

Verfahren zur Herstellung von Cellulose-Formkörpern, wie Fasern, Filamenten oder Folien, aus TCF- oder ECF-gebleichtem Zellstoff, bei dem man den Zellstoff in einem wässrigen tertiären Aminoxid zu einer formbaren Celluloselösung auflöst, die Celluloselösung verformt und durch Koagulation der verformten Lösung den Formkörper bildet, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Verringerung des Celluloseabbaus im Verfahren einen TCF-gebleichten Zellstoff mit einem Carboxylgruppengehalt in dem Bereich von 1 bis 35  $\mu\text{mol/g}$  oder einen ECF-gebleichten Zellstoff mit einem Carboxylgruppengehalt in dem Bereich von 1 bis 50  $\mu\text{mol/g}$  einsetzt. Durch das Verfahren können Cellulose-Formkörper mit verringertem Celluloseabbau hergestellt werden.

4

07 10 88

Alceru Schwarza GmbH  
07407 Rudolstadt

### Verfahren zur Herstellung von Cellulose-Formkörpern

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Cellulose-Formkörpern, wie Fasern, Filamenten oder Folien, aus TCF- oder ECF-gebleichtem Zellstoff, bei dem man den gebleichten Zellstoff in einem wässrigen tertiären Aminoxid zu einer formbaren Celluloselösung auflöst, die Celluloselösung verformt und durch Koagulation der verformten Lösung den Formkörper bildet. Die Erfindung betrifft ferner die Verwendung eines TCF- oder ECF-gebleichten Zellstoffs zur Herstellung von Cellulose-Formkörpern.

Die Probleme des Viskoseverfahrens führten zur Entwicklung neuer Verfahren zur Herstellung regenerierter Cellulose-Formkörper, bei denen die Cellulose ohne chemische Modifizierung in Lösung gebracht wird. Die aus diesen Lösungen erhaltenen Fasern und Filamente werden unter der Bezeichnung "Lyocell" zusammengefaßt. Besonders geeignete organische Lösungsmittel sind tertiäre Aminoxide, insbesondere N-Methylmorpholin-N-oxid (NMMO). Ein Verfahren zur Bildung einer Celluloselösung in wässrigem NMMO ist aus DE-A 44 41 468 bekannt. Die Herstellung cellulosischer Formkörper aus diesen Lösungen ist in EP-A 0 574 870 beschrieben.

In dieser Lösung erfährt die gelöste Cellulose und das Lösungsmittel unter den thermischen Bedingungen einen chemischen Abbau, was zu Verfärbungen der Spinnlösung führt. Trotz intensiven Auswaschens der gebildeten cellulosischen Formkörper verbleiben färben-

de Stoffe in dem Formkörper, wodurch dessen Weißgrad beeinträchtigt wird. Zur Verringerung des genannten Abbaus wird daher der Spinnlösung ein Stabilisator zugesetzt. Geeignete Stabilisatoren sind aus EP-A 0 047 929 und DD 218 104 bekannt.

Aus WO 97/23666 ist bekannt, daß der Einsatz von TCF-gebleichtem Zellstoff beim Lyocell-Verfahren zu Formkörpern mit einem höheren Weißgrad führt als der Einsatz eines ECF-gebleichten Zellstoffs. Beide Zellstoffe werden mit ähnlich hohen Ausgangsweißgraden um 90% und hohen Reinheiten, insbesondere bezüglich des Ligningehalts bereitgestellt. Es erschien daher fraglich, ob der TCF-Zellstoff generell bessere Weißgrade der aus diesem Zellstoff hergestellten Cellulose-Formkörper ergibt als ein ECF-Zellstoff.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Schaffung eines Verfahrens zur Herstellung von Cellulose-Formkörpern mit verringertem Celluloseabbau ausgehend von TCF- oder ECF-gebleichtem Zellstoff. Die Verringerung des Celluloseabbaus soll im wesentlichen ohne besondere Maßnahmen im Lyocellverfahren erreicht werden. Weitere Vorteile der Erfindung ergeben sich aus der folgenden Beschreibung.

Es wurden Zellstoff- und Faserweißgrade verschiedener Zellstoffprovenienzen bestimmt, die entweder ECF- oder TCF-gebleicht waren. Die Bestimmung des Weißgrades an dem Zellstoff wurde nach DIN 53145, Teil 2 durchgeführt. Die Bestimmung des Weißgrades der Faser erfolgte nach der in WO 97/23666, Seite 6, beschriebenen Methode. Der durchschnittliche Polymerisationsgrad der Zellstoffe nach der Cuoxamethode betrug etwa 550. Die am Zellstoff und an der Faser gemessenen Weißgrade sind in der Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1

Weißgrad / Zellstoffquelle	Herstellungsverfahren	Ausgangsweißgrad im Zellstoff	Weißgrad der ersponnenen Faser
Cellunier F Fa. Rayonier USA	ECF (ElementarChlor-Frei)	89,9	55,0
Temfilm Beispiel 1 Fa. Tembec Canada	TCF (TotalChlorFrei)	87,5	55,3
ALICELL Fa. Western Pulp USA	ECF	88,2	58,6
MoDo Fa. MoDo Paper	TCF	93,7	58,4
Temfilm Fa. Tembec Canada	TCF	89,2	58,6

Aus der Tabelle 1 ist ersichtlich, daß bei den ECF- oder TCF-gebleichten Zellstoffen verschiedener Provenienzen der Weißgrad in einem engen Bereich zwischen 87,5 und 93,7 liegt. Die Weißgrade der ersponnenen Fasern liegen ebenfalls eng zwischen 55,0 und 58,6 beieinander. Ein höherer Weißgrad der aus TCF-gebleichtem Zellstoff ersponnenen Faser war nicht erkennbar.

Unsere Untersuchungen haben nun ergeben, daß der Celluloseabbau im Verlauf des Lyocellverfahrens, d.h. im wesentlichen von der Bildung bis zur Koagulation der Spinnlösung, von dem Carboxylgruppengehalt des zur Bildung der Spinnlösung eingesetzten, gebleichten Zellstoffs abhängt. Dabei hat sich gezeigt, daß der Celluloseabbau der ersponnenen Faser umso geringer ist, je geringer der Carboxylgruppengehalt des zur Lösungsbildung eingesetzten Zellstoffs ist. Es lassen sich daher nach dem Lyocellverfahren Cellulosefasern mit verringertem Celluloseabbau dadurch herstellen, daß ein TCF- oder ECF-gebleichter Zellstoff mit niedrig gehaltenem Carboxylgruppengehalt zur Bildung der Spinnlösung eingesetzt wird.

Die oben genannte Aufgabe wird daher bei dem eingangs genannten Verfahren erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß man zur Verringerung

des Celluloseabbaus im Verfahren einen TCF-gebleichten Zellstoff mit einem Carboxylgruppengehalt in dem Bereich von 1 bis 35  $\mu\text{mol/g}$  oder einen ECF-gebleichten Zellstoff mit einem Carboxylgruppengehalt in dem Bereich von 1 bis 50  $\mu\text{mol/g}$  einsetzt. Es hat sich gezeigt, daß der Celluloseabbau im Zuge der Herstellung und Verarbeitung der Extrusionslösung umso mehr hinten gehalten wird, je geringer der Carboxylgruppengehalt des eingesetzten Zellstoffs ist. Um einen geringen Abbau der Cellulose und des Aminoxids beim Lyocellverfahren zu erreichen, werden bei der Spinnlösungsherstellung TCF- und ECF-gebleichte Zellstoffe eingesetzt, deren Carboxylgruppengehalt in den genannten Bereichen liegt. Zellstoffe mit den genannten Carboxylgruppengehalten können von verschiedenen Zellstoffherstellern hergestellt werden. Durch den verringerten Abbau der Spinnlösungskomponenten entstehen auch weniger färbende Bestandteile, so daß sekundär auch der Weißgrad der gebildeten Formkörper verbessert wird.

Vorzugsweise setzt man in der Lösestufe einen TCF-gebleichten Zellstoff mit einem Carboxylgruppengehalt in dem Bereich von 15 bis 30  $\mu\text{mol/g}$  oder einen ECF-gebleichten Zellstoff mit einem Carboxylgruppengehalt in dem Bereich von 25 bis 35  $\mu\text{mol/g}$  ein. Die Bestimmung des Carboxylgruppengehalts der einzusetzenden Cellulose kann nach Döring erfolgen, vergl. K. Goetze, Chemiefasern nach dem Viskoseverfahren, 2. Bd. 3. Aufl., 1997, S. 1079.

Das bei dem bevorzugten Verfahren der Erfindung als Lösungsmittel eingesetzte tertiäre Aminoxid ist N-Methylmorpholin-N-oxid-Monohydrat (NMMO-MH).

In weiterer Ausgestaltung der Erfindung kann man eine Celluloselösung mit einem Gehalt an Alkalien oder organischen Verbindungen bilden, wobei die letzteren wenigstens vier Kohlenstoffatome, wenigstens zwei konjugierte Doppelbindungen und wenigstens zwei Substituenten -X-H enthalten, wobei X die Bedeutung von O oder NR

hat und R Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen sein kann. Durch diese Lösungszusätze kann der erfindungsgemäß erreichte geringe Abbau noch weiter reduziert werden. Die Menge der organischen Verbindung kann in dem Bereich 0,01 bis 0,5 Masse-%, bezogen auf die Lösungsmittelmenge liegen. Geeignete organische Verbindungen sind aus EP-A-0 047 929 bekannt. Eine häufig eingesetzte Verbindung ist Isopropylgallat.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren wird der Celluloseabbau auf einen Anteil in dem Bereich von 3 bis 20 Masse-%, bezogen auf den eingesetzten Zellstoff, beschränkt. Vorzugsweise liegt der abgebaute Celluloseanteil in dem Bereich von 8 bis 15 Masse-%.

Die Erfindung betrifft ferner die Verwendung eines TCF-gebleichten Zellstoffs oder eines ECF-gebleichten Zellstoffs mit einem Carboxylgruppengehalt in dem Bereich von 1 bis 35  $\mu\text{mol/g}$  bzw. 1 bis 50  $\mu\text{mol/g}$  zur Bildung einer Celluloselösung in einem tertiäres Aminoxid enthaltenden Lösungsmittel für die Herstellung von Formkörpern nach dem Lyocellverfahren. Durch den Einsatz dieser Zellstoffe wird nicht nur der Abbau im Zuge des Lyocellverfahrens verringert, sondern auch der Weißgrad der gebildeten Formkörper erhöht.

Die Erfindung wird nun durch die folgenden Beispiele näher erläutert.

#### Beispiele 1 bis 6

Langfaser-Sulfitzellstoff wurde durch alkalische, peroxidverstärkte Sauerstoffextraktion, dann mit Ozon und mit Peroxid in bekannter Weise gebleicht. Die Bleichmethoden sind beispielsweise in R.P. Singh, The Bleaching of Pulp, TAPPI Press, Atlanta, USA beschrieben. Dabei wurden drei verschiedene Carboxylgruppengehalte eingestellt (Beispiele 1 bis 3). Drei weitere Proben des Zellstoffs

wurden mit Hypochlorit gebleicht. An den Zellstoffen wurde der Polymerisationsgrad und der Ausgangsweißgrad nach den oben angegebenen Methoden bestimmt, desgl. der Carboxyl- und Carbonylgruppengehalt des Zellstoffs. Aus den gebleichten Zellstoffen wurden Spinnlösungen mit 13% Cellulose, 10,5% Wasser und 76,5% NMMO in bekannter Weise hergestellt. Die Lösungen wurden nach dem Trocken-Naßverfahren bei 95°C mit einer Düse von 65 µm Lochdurchmesser versponnen. An den erhaltenen Fasern wurde der Polymerisationsgrad und der Weißgrad bestimmt. Die Bestimmung des Polymerisationsgrades erfolgte nach der Cuoxam-Methode, die des Faser-Weißgrades nach der oben angegebenen Methode. Die ermittelten Zahlenwerte sind in der Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 2

Beispiel	1	2	3	4	5	6
Bleichung	TCF	TCF	TCF	ECF	ECF	ECF
Carboxylgruppengehalt µmol/g	20,2	24,9	34,8	31,1	35,1	41,2
Carbonylgruppengehalt *) µmol/g	52,1	48,2	35,6	28,1	24,5	82,2
DP Zellstoff	540	547	560	555	566	550
DP Faser	519	505	470	485	485	440
DP Abbau %	3,9	7,7	18,1	12,6	16,8	20,0
Ausgangsweißgrad Zellstoff	93,2	93,5	93,7	93,4	93,1	93,0
Weißgrad Faser	68,9	65,4	58,4	62,8	58,5	58,7

\*) Bestimmung siehe K. Götze, aa0.

Aus der Tabelle 2 ist ersichtlich, daß mit zunehmendem Carboxylgruppengehalt des TCF-gebleichten Zellstoffs und des ECF-gebleichten Zellstoffs ein erheblicher Abfall des Polymerisationsgrades und des Weißgrades der Faserzellulose zu beobachten ist. Für einen gegebenen gebleichten Zellstoff eröffnet die Einstellung seines Carboxylgruppengehalts damit die Möglichkeit, über den Polymerisa-



tionsgrad die textilphysikalischen Eigenschaften der ersponnenen Faser zu verbessern. Durch die reduzierte Farbkörperbildung im Zuge des Verfahrens tritt eine langsamere Verfärbung des Spinnbades ein, wodurch sich Kostenvorteile bei der Lösungsmittelregenerierung ergeben.

#### Beispiele 7 bis 10

An vier gebleichten Dissolving-Zellstoffen wurde der Polymerisationsgrad, der Carboxylgruppengehalt sowie der Carbonylgruppengehalt und der Ausgangsweißgrad bestimmt. Aus den Zellstoffen wurden vier Spinnlösungen mit 13% Cellulose, 10,5% Wasser und 76,5% NMMO hergestellt. An den Spinnmassen wurde die Nullscherviskosität bei 85°C gemessen (Haake RS 75, Baujahr 1998). Die Spinnlösungen wurden bei 95°C mit einer Düse von 65 µm Lochdurchmesser nach dem üblichen Trocken-Naßverfahren versponnen. An der Spinnlösung wurde der Polymerisationsgrad der Cellulose bestimmt, ferner an den Fasern der Weißgrad. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 3 zusammengefaßt.

Tabelle 3

Beispiel	7	8	9	10
Provenienz/ Parameter	Tembec Temfilm	MoDo Paper	Tembec TemSpr	Rayonier Cellunier
Bleichung	TCF	TCF	ECF	ECF
Nullscherviskosität $\eta_{0,85^\circ\text{C}} [\text{Pa s}]$	6967	4855	4730	4720
DP Zellstoff	538	510	520	510
DP Spinnlösung	490	455	452	450
DP Abbau [%]	9,9	10,8	13,1	11,7
Carboxylgruppen- gehalt $[\mu\text{mol/g}]$	20,9	24,4	36,8	28,8
Carbonylgruppen- gehalt $[\mu\text{mol/g}]$	51,3	48,2	24,6	24,3
Ausgangsweißgrad	90,5	92,1	91,1	92,1
Faserweißgrad	62,3	61,2	55,3	58,0

Tabelle 3

Beispiel	7	8	9	10
Provenienz/ Parameter	Tembec Temfilm	MoDo Paper	Tembec. TemSpr	Rayonier Cellunier
Bleichung	TCF	TCF	ECF	ECF
Nullscherviskosität $\eta_{0\text{bei } 85^\circ\text{C}} [\text{Pa s}]$	6967	4855	4730	4720
DP Zellstoff	538	510	520	510
DP Splinlösung	490	455	452	450
DP Abbau [%]	9,9	10,8	13,1	11,7
Carboxylgruppen- gehalt $[\mu\text{mol/g}]$	20,9	24,4	36,8	28,8
Carbonylgruppen- gehalt $[\mu\text{mol/g}]$	51,3	48,2	24,6	24,3
Ausgangsweißgrad	90,5	92,1	91,1	92,1
Faserweißgrad	62,3	61,2	55,3	58,0

Auch aus den Zahlenwerten der Tabelle 3 ist ersichtlich, daß mit zunehmendem Carboxylgruppengehalt des eingestellten Zellstoffs der Celluloseabbau zunimmt und der Faserweißgrad sich gegenüber dem Ausgangsweißgrad verschlechtert.

### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Cellulose-Formkörpern, wie Fasern, Filamenten oder Folien, aus TCF- oder ECF-gebleichtem Zellstoff, bei dem man den Zellstoff in einem wässrigen tertiären Aminoxid zu einer formbaren Celluloselösung auflöst, die Celluloselösung verformt und durch Koagulation der verformten Lösung den Formkörper bildet, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Verringerung des Celluloseabbaus im Verfahren einen TCF-gebleichten Zellstoff mit einem Carboxylgruppengehalt in dem Bereich von 1 bis 35  $\mu\text{mol/g}$  oder einen ECF-gebleichten Zellstoff mit einem Carboxylgruppengehalt in dem Bereich von 1 bis 50  $\mu\text{mol/g}$  einsetzt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man in der Lösestufe einen TCF-gebleichten Zellstoff mit einem Carboxylgruppengehalt in dem Bereich von 15 bis 30  $\mu\text{mol/g}$  einsetzt.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man in der Lösestufe einen ECF-gebleichten Zellstoff mit einem Carboxylgruppengehalt in dem Bereich von 25 bis 35  $\mu\text{mol/g}$  einsetzt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als tertiäres Aminoxid N-Methylmorpholin-N-oxid einsetzt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Celluloselösung mit einem Gehalt an Alkalien oder organischen Verbindungen bildet, wobei die letzteren wenigstens 4 Kohlenstoffatome, wenigstens zwei konjugierte Doppelbindungen und wenigstens zwei Substituenten -X-H enthalten, wobei X die Bedeutung von O oder NR hat und R Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man den Celluloseabbau auf einen Anteil in dem Bereich von 3 bis 20%, bezogen auf eingesetzten Zellstoff, beschränkt.

7. Verwendung eines TCF-gebleichten Zellstoffs mit einem Carboxylgruppengehalt in dem Bereich von 1 bis 35  $\mu\text{mol/g}$  zur Bildung einer Celluloselösung in einem tertiäres Aminoxid enthaltenden Lösungsmittel für die Herstellung von Formkörpern nach dem Lyocellverfahren.

8. Verwendung eines ECF-gebleichten Zellstoffs mit einem Carboxylgruppengehalt in dem Bereich von 1 bis 50  $\mu\text{mol/g}$  zur Bildung einer Celluloselösung in einem tertiäres Aminoxid enthaltenden Lösungsmittel für die Herstellung von Formkörpern nach dem Lyocellverfahren.